

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

JAPANESE

1 / 1

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-172048

(43)Date of publication of application : 26.06.2001

(51)Int.Cl.

C03C 10/12  
C03B 19/06  
C03C 3/085  
C03C 3/087  
C03C 3/091  
C03C 3/093  
C03C 3/097  
G02B 6/24

(21)Application number : 11-290029

(71)Applicant : OHARA INC

(22)Date of filing : 12.10.1999

(72)Inventor : SHINDO AYAKO  
GOTO NAOYUKI

(30)Priority

Priority number : 10302585	Priority date : 23.10.1998	Priority country : JP
11194799	08.07.1999	
11243726	30.08.1999	JP
11287138	07.10.1999	JP
		JP

(54) NEGATIVE THERMAL EXPANDABLE GLASS CERAMIC AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative thermal expandable glass ceramic having a sufficiently large absolute negative thermal expansion coefficient in  $-40^{\circ}\text{C}$  to  $+160^{\circ}\text{C}$ , and to provide a method for producing the same.

SOLUTION: This negative thermal expandable glass ceramic, characterized in that a thermal expansion coefficient is  $-25$  to  $-100 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  in a temperature range of  $-40$  to  $+160^{\circ}\text{C}$ , in that the main crystal phase comprises one or more materials selected from  $\beta$ -eucryptite solid solution ( $\beta$ - $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  solid solution),  $\beta$ -eucryptite ( $\beta$ - $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) and  $\beta$ -quartz ( $\beta$ - $\text{SiO}_2$ ), and further preferably in that the total crystal amount of the main crystal phase is 70 to 100 wt. %.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other

## (書誌+要約+請求の範囲)

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)  
 (12)【公報種別】公開特許公報(A)  
 (11)【公開番号】特開2001-172048(P2001-172048A)  
 (43)【公開日】平成13年6月26日(2001. 6. 26)  
 (54)【発明の名称】負熱膨張性ガラスセラミックスおよびその製造方法  
 (51)【国際特許分類第7版】

C03C 10/12  
 C03B 19/06

C03C 3/085  
 3/087  
 3/091  
 3/093  
 3/097  
 G02B 6/24

## 【FI】

C03C 10/12  
 C03B 19/06       A  
                       D  
 C03C 3/085  
 3/087  
 3/091  
 3/093  
 3/097  
 G02B 6/24

## 【審査請求】有

【請求項の数】11

【出願形態】OL

【全頁数】11

(21)【出願番号】特願平11-290029  
 (22)【出願日】平成11年10月12日(1999. 10. 12)  
 (31)【優先権主張番号】特願平10-302585  
 (32)【優先日】平成10年10月23日(1998. 10. 23)  
 (33)【優先権主張国】日本(JP)  
 (31)【優先権主張番号】特願平11-194799  
 (32)【優先日】平成11年7月8日(1999. 7. 8)  
 (33)【優先権主張国】日本(JP)  
 (31)【優先権主張番号】特願平11-243726  
 (32)【優先日】平成11年8月30日(1999. 8. 30)  
 (33)【優先権主張国】日本(JP)  
 (31)【優先権主張番号】特願平11-287138  
 (32)【優先日】平成11年10月7日(1999. 10. 7)  
 (33)【優先権主張国】日本(JP)

(71)【出願人】

【識別番号】000128784

【氏名又は名称】株式会社オハラ

【住所又は居所】神奈川県相模原市小山1丁目15番30号

(72)【発明者】

【氏名】進藤 彩子

【住所又は居所】神奈川県相模原市小山1丁目15番30号 株式会社オハラ内

(72)【発明者】

【氏名】後藤 直雪

【住所又は居所】神奈川県相模原市小山1丁目15番30号 株式会社オハラ内

(74)【代理人】

【識別番号】100090033

【弁理士】

【氏名又は名称】荒船 博司（外1名）

【テーマコード(参考)】

2H036

4G062

【Fターム(参考)】

2H036 QA16

4G062 AA04 AA11 BB06 CC09 DA05 DA06 DB04 DB05 DC01 DC02 DC03 DD01 DD02 DD03 DE01 DE02 DE03 DF01 E/

(57)【要約】

【課題】 $-40^{\circ}\text{C}\sim+160^{\circ}\text{C}$ において、十分に大きな絶対値の負の熱膨張係数を有する、負熱膨張性ガラスセラミックスとその製造方法を提供する。

【解決手段】 $-40^{\circ}\text{C}\sim+160^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において、熱膨張係数が $-25\sim-100\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であり、主結晶相が、 $\beta$ -ユークリプタイト固溶体( $\beta\text{-Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ 固溶体)、 $\beta$ -ユークリプタイト( $\beta\text{-Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ )、 $\beta$ -石英固溶体( $\beta\text{-SiO}_2$ 固溶体)および $\beta$ -石英( $\beta\text{-SiO}_2$ )から選ばれる1種または2種以上である負熱膨張性ガラスセラミックスであって、前記主結晶相の合計結晶量が、質量%で、70~100%であることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $-40^{\circ}\text{C}\sim+160^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において、熱膨張係数が $-25\sim-100\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とする負熱膨張性ガラスセラミックス。

【請求項2】主結晶相が、 $\beta$ -ユークリプタイト固溶体( $\beta\text{-Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ 固溶体)、 $\beta$ -ユークリプタイト( $\beta\text{-Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ )、 $\beta$ -石英固溶体( $\beta\text{-SiO}_2$ 固溶体)および $\beta$ -石英( $\beta\text{-SiO}_2$ )から選ばれる1種または2種以上であることを特徴とする請求項1に記載の負熱膨張性ガラスセラミックス。

【請求項3】前記主結晶相の合計結晶量が、質量%で、70~100%であることを特徴とする請求項2に記載の負熱膨張性ガラスセラミックス。

【請求項4】質量%で、 $\text{SiO}_2$  40~65% $\text{Al}_2\text{O}_3$  25~45% $\text{Li}_2\text{O}$  5~15% $\text{B}_2\text{O}_3$  0~3% $\text{BaO}$  0.5~4% $\text{MgO}$  0~2% $\text{CaO}$  0~3% $\text{ZnO}$  0~6% $\text{P}_2\text{O}_5$  0~4% $\text{ZrO}_2$  0~4% $\text{TiO}_2$  0~4% $\text{As}_2\text{O}_3+\text{Sb}_2\text{O}_3$  0~2%の割合でこれら各成分を含有し、かつ、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ および $\text{K}_2\text{O}$ を実質的に含有しない原ガラスを、熱処理することにより得られることを特徴とする請求項1、2または3のいずれかに記載の負熱膨張性ガラスセラミックス。

【請求項5】質量%で、 $\text{SiO}_2$  40~65% $\text{Al}_2\text{O}_3$  25~45% $\text{Li}_2\text{O}$  5~15% $\text{B}_2\text{O}_3$  0~3% $\text{BaO}$  0.5~4% $\text{MgO}$  0~2% $\text{CaO}$  0~3% $\text{ZnO}$  0~6% $\text{P}_2\text{O}_5$  0~4% $\text{ZrO}_2$  0~4% $\text{TiO}_2$  0~4% $\text{As}_2\text{O}_3+\text{Sb}_2\text{O}_3$  0~2%の割合でこれら各成分を含有し、かつ、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ および $\text{K}_2\text{O}$ を実質的に含有しない原ガラスを、溶融し、急冷した後、粉末にしてから成形し、次に、焼成によって結晶化させて得られることを特徴とする請求項1、2、3または4のいずれかに記載の負熱膨張性ガラスセラミックス。

【請求項6】質量%で、 $\text{SiO}_2$  40~65% $\text{Al}_2\text{O}_3$  25~45% $\text{Li}_2\text{O}$  5~15% $\text{B}_2\text{O}_3$  0~3% $\text{BaO}$  0.5~4% $\text{MgO}$  0~2% $\text{CaO}$  0~3% $\text{ZnO}$  0~6% $\text{P}_2\text{O}_5$  0~4% $\text{ZrO}_2$  0~4% $\text{TiO}_2$  0~4%

$\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$  0～2%の割合でこれら各成分を含有し、かつ、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ および $\text{K}_2\text{O}$ を実質的に含有しない原ガラスを熔融し、成形し、必要に応じて徐冷した後、加熱によって結晶化させて得られることを特徴とする請求項1、2、3または4のいずれかに記載の負熱膨張性ガラスセラミックス。

【請求項7】質量%で、 $\text{SiO}_2$  40～65% $\text{Al}_2\text{O}_3$  25～45% $\text{Li}_2\text{O}$  5～15% $\text{B}_2\text{O}_3$  0～3% $\text{BaO}$  0.5～4% $\text{MgO}$  0～2% $\text{CaO}$  0～3% $\text{ZnO}$  0～6% $\text{P}_2\text{O}_5$  0～4% $\text{ZrO}_2$  0～4% $\text{TiO}_2$  0～4% $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$  0～2%の割合でこれら各成分を含有し、かつ、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ および $\text{K}_2\text{O}$ を実質的に含有しない原ガラスを熔融し、急冷した後、粉末にしてから成形し、1200～1350℃の温度で焼成して結晶化させることを特徴とする負熱膨張性ガラスセラミックスの製造方法。

【請求項8】質量%で、 $\text{SiO}_2$  40～65% $\text{Al}_2\text{O}_3$  25～45% $\text{Li}_2\text{O}$  5～15% $\text{B}_2\text{O}_3$  0～3% $\text{BaO}$  0.5～4% $\text{MgO}$  0～2% $\text{CaO}$  0～3% $\text{ZnO}$  0～6% $\text{P}_2\text{O}_5$  0～4% $\text{ZrO}_2$  0～4% $\text{TiO}_2$  0～4% $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$  0～2%の割合でこれら各成分を含有し、かつ、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ および $\text{K}_2\text{O}$ を実質的に含有しない原ガラスを熔融し、成形し、必要に応じて徐冷した後、620～800℃の温度で核形成し、次いで、700～950℃の温度で結晶化させることを特徴とする負熱膨張性ガラスセラミックスの製造方法。

【請求項9】異方性をほとんど有さない材料であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の負熱膨張性ガラスセラミックス。

【請求項10】熱膨張係数が正である材料と組み合わせて温度補償部材として使用されることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6または9に記載の負熱膨張性ガラスセラミックス。

【請求項11】光ファイバーを固定するデバイスに用いられることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、9または10に記載の負熱膨張性ガラスセラミックス。

## 詳細な説明

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エネルギー関連分野、情報通信分野、エレクトロニクス分野等の幅広い用途に使用でき、特に光通信分野において光ファイバー屈折率回折格子やコネクタなど光ファイバーを含むデバイスにおいて温度補償部材として使用される、負熱膨張性ガラスセラミックスおよびその製造方法に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】近年、光技術は、通信システム分野のみならず精密加工技術、医療技術、家電製品あるいは産業用エレクトロニクスなど、幅広い分野において応用されている。このような光技術では光ファイバを利用して、発光、集光、光の伝送および分岐などを行っている。ところで、光ファイバを利用した各種デバイスは、光ファイバ自体の特性を損なわない構造を有することが必要とされる。つまり、温度変化によって光ファイバが膨張、収縮等することにより光学的な性質が変化することを防ぐため、所望の熱膨張係数を持つ材料を組み合わせる必要があり、たとえば、熱膨張係数が負である材料を使用しているデバイスも提案されている。

【0003】たとえば、特開平10-90555号公報には、単心光コネクタにおいて、正の熱膨張係数を有するジルコニアやステンレスからなるフェルールのフランジ部に、負の熱膨張係数を持つ材料、具体的には液晶ポリマーを用いることが開示されている。また、WO97/14983号公報には、正の熱膨張係数を有する光ファイバの温度変化による伸縮を防ぐために、その周囲を負の熱膨張係数を有する液晶高分子により被覆した光ファイバ回折格子が開示されている。ここで開示されている液晶高分子(ポリエステルアミド)の熱膨張係数は、 $-1.8 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C} \sim -7.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ である。さらに、特開平10-96827号公報には、屈折率グレーティングを具備した光ファイバを負の熱膨張係数を有するZr-タングステン酸塩またはHf-タングステン酸塩ベースの組成物からなる支持部材に取り付けたパッケージが開示されている。具体的には、 $-4.7 \sim -9.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ の熱膨張係数を有する $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ の粉末から $-12.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ の焼結体を形成している。

【0004】また、その他エネルギー関連分野や情報分野等で使用される各種装置、機器等でも、温度差から発生する歪みや内部応力の発生を防止するために、これら装置、機器等を構成するデバイスや精密部品の熱膨張係数を適切な値に調整することができ、さらに、寸法精度や寸法安定性、強度、熱的安定性なども満足させることができる材料が必要とされる。さらに、上記各種デバイス、精密部品等に使用される有機物質や無機物質、たとえば接着剤や封着材等に混合されて、これら物質の熱膨張係数を適切な値に調整することができ、さらに、寸法精度や寸法安定性、強度、熱的安定性なども満足させることができる材料が必要とされる。このような材料としては、耐熱性が高く、熱膨張係数の値が小さい、などの点から、セラミックス、ガラスセラミックス、ガラスおよび金属等が使用されている。しかし、これらの材料は、正の熱膨張係数、すなわち、温度が上昇すると膨張する性質を有し、最適な材料であるとは必ずしも言えない。

【0005】したがって、上記に挙げたような各種デバイス等に使用される材料や、上記各種デバイス等に使用される物質に混合される材料としては、上記材料とともに使用される他の材料や、上記有機物質や無機物質が有する正の熱膨張係数を打ち消すような、負の熱膨張係数、つまり温度が上昇すると収縮する性質をもつ材料が望まれている。このような負の熱膨張係数を有する材料としては、一般に、 $\beta$ -ユークリプタイト結晶、あるいは該結晶を含む $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系セラミックス、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスセラミックス、 $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスセラミックス、チタン酸鉛、チタン酸ハフニウム、タングステン酸ジルコニウム、タングステン酸タンタルなどの無機物質が知られている。

【0006】たとえば、特開昭63-201034号公報には、火山ガラス質堆積物粉末に特定範囲量の $\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{Li}_2\text{O}$ 粉末を混合し、加熱溶融した後、歪を除去する処理を施し、さらに特定範囲の温度の下で12~24時間再加熱した後、徐冷することにより、負の熱膨張係数を有する結晶化ガラス(ガラスセラミックス)を製造する方法が開示されている。この方法では、熱処理時間と熱処理温度の条件を変えて、絶対値がもっとも大きい結晶化ガラスとして、負の熱膨張係数が $-60 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 程度のものを得ている。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記で挙げた公報中の各種負の熱膨張係数を有する材料は以下のように、各種問題点を有している。上述の特開平10-90555号公報およびWO 97/14983号公報において、負熱膨張性材料として使用されている液晶ポリマーは、結晶性樹脂であることから、結晶の配向性が強く、たとえば射出成形品ではソリなどの問題がある。また、熱膨張係数、曲げ強さ、弾性率等の物性値も液晶分子の方向によって異なる点も問題であった。また、上記特開平10-96827号公報において温度補償部材として使用されている $ZrW_2O_8$ や $HfW_2O_8$ は、157℃付近で相転移が起き、熱膨張曲線に屈曲が生じるため、広範な温度域において熱的に安定であるとは言えない。

【0008】また、上述の特開昭63-201034号公報に開示されている結晶化ガラスは、火山ガラス質堆積物を原料としていて、主結晶相を析出させるために必要な主成分である $SiO_2$ ならびに $Li_2O$ 以外のアルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物および遷移金属酸化物等の各成分の含有量を調整することができないため、組成変動をまねがれ得ず、所望の結晶相を所定量析出させることが困難であり、物性および品質の点で安定した、結晶化ガラスを製造することができないという欠点がある。さらに、上記公報の実施例に見られるように、その製造方法は、混合粉末を溶融してカレットをつくり、そのカレットを粉砕して再び1600℃で溶融しており、工程が複雑であるうえに、ガラスの溶融温度が非常に高温であるため、製造に手間を要し、コストがかかるという問題がある。

【0009】また、特開平2-208256号公報には、主結晶相がβ-石英固溶体および／または亜鉛ペタライト固溶体である、 $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$ 系の低熱膨張性セラミックスが開示されているが、このセラミックスは、実施例に見られるとおり、熱膨張係数がもっとも低いものでも $-2.15 \times 10^{-6}/^{\circ}C$  ( $-21.5 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ )であり、十分に低い負の熱膨張係数を有しているとはいえない。さらに、このセラミックスは、高温で昇華しやすい $ZnO$ 成分を多量に含有しているため、上記公報には、親ガラス(原ガラス)を形成する際に、長すぎる溶融は好ましくないと記載され、上記公報の実施例に見られるとおり、その溶融時間は10分と極端に短いものである。しかし、このような短時間では、高温であっても $SiO_2$ および $Al_2O_3$ 成分が十分に溶融せず溶け残るため、均質な親ガラスを得ることができず、このように不均質な親ガラスを結晶化しても均質なセラミックスを得ることはできない。仮に、ガラスを溶融する際、通常行われるように数時間溶融すれば、溶け残りについては解消できるが、その場合、 $ZnO$ 成分が昇華して親ガラスの組成が変動してしまい、やはり、安定に均質なセラミックスを得ることができない。また、上記実施例の溶融温度は1620℃と高温であり、前述した特開昭63-201034号公報に開示されている製造方法と同様の問題を有している。

【0010】以上のように、従来の負の熱膨張係数を有する材料は、いくつかの問題点を有しているため、エネルギー関連分野や情報分野、光通信分野、その他の各種分野では、あまり使用されていないのが実状である。

【0011】本発明の目的は、上記実状に鑑み、エネルギー関連分野や情報分野、光通信分野等で使用される際の一般的な温度範囲である、 $-40^{\circ}C \sim +160^{\circ}C$ において、十分に大きな絶対値の負の熱膨張係数を有し、しかも、低コストで、組成・物性の点で安定的に生産でき、温度補償部材として使用できる、負熱膨張性ガラスセラミックスとその製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記目的を達成するため種々の試験研究を重ねた結果、特定組成範囲の $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-BaO$ 系ガラスを熱処理して、結晶化することにより、異方性がなく大きな絶対値の負の熱膨張係数を有するガラスセラミックスが得られることを見だし本発明をなすに至った。

【0013】すなわち、前記課題を解決すべく、請求項1に記載の発明は、 $-40^{\circ}C \sim +160^{\circ}C$ の温度範囲において、熱膨張係数が $-25 \sim -100 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ であることを特徴とする負熱膨張性ガラスセラミックスである。

【0014】また、請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の負熱膨張性ガラスセラミックスにおいて、主結晶相が、β-ユークリプタイト固溶体(β- $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 固溶体)、β-ユークリプタイト(β- $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ )、β-石英固溶体(β- $SiO_2$ 固溶体)およびβ-石英(β- $SiO_2$ )から選ばれる1種または2種以上であることを特徴とする。

【0015】請求項3に記載の発明は、請求項2に記載の負熱膨張性ガラスセラミックスにおいて、前記主結晶相の合計結晶量が、質量%で、70～100%であることを特徴とする。

【0016】請求項4に記載の発明は、請求項1、2または3のいずれかに記載の負熱膨張性ガラスセラミックスにおいて、質量%で、 $\text{SiO}_2$  40～65% $\text{Al}_2\text{O}_3$  25～45% $\text{Li}_2\text{O}$  5～15% $\text{B}_2\text{O}_3$  0～3% $\text{BaO}$  0.5～4% $\text{MgO}$  0～2% $\text{CaO}$  0～3% $\text{ZnO}$  0～6% $\text{P}_2\text{O}_5$  0～4% $\text{ZrO}_2$  0～4% $\text{TiO}_2$  0～4% $\text{As}_2\text{O}_3$ + $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0～2%の割合でこれら各成分を含有し、かつ、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ および $\text{K}_2\text{O}$ を実質的に含有しない原ガラスを、熱処理することにより得られることを特徴とする。

【0017】請求項5に記載の発明は、請求項1、2、3または4のいずれかに記載の負熱膨張性ガラスセラミックスにおいて、質量%で、 $\text{SiO}_2$  40～65% $\text{Al}_2\text{O}_3$  25～45% $\text{Li}_2\text{O}$  5～15% $\text{B}_2\text{O}_3$  0～3% $\text{BaO}$  0.5～4% $\text{MgO}$  0～2% $\text{CaO}$  0～3% $\text{ZnO}$  0～6% $\text{P}_2\text{O}_5$  0～4% $\text{ZrO}_2$  0～4% $\text{TiO}_2$  0～4% $\text{As}_2\text{O}_3$ + $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0～2%の割合でこれら各成分を含有し、かつ、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ および $\text{K}_2\text{O}$ を実質的に含有しない原ガラスを、溶融し、急冷した後、粉末にしてから成形し、次に、焼成によって結晶化させて得られることを特徴とする。

【0018】請求項6に記載の発明は、請求項1、2、3または4のいずれかに記載の負熱膨張性ガラスセラミックスにおいて、質量%で、 $\text{SiO}_2$  40～65% $\text{Al}_2\text{O}_3$  25～45% $\text{Li}_2\text{O}$  5～15% $\text{B}_2\text{O}_3$  0～3% $\text{BaO}$  0.5～4% $\text{MgO}$  0～2% $\text{CaO}$  0～3% $\text{ZnO}$  0～6% $\text{P}_2\text{O}_5$  0～4% $\text{ZrO}_2$  0～4% $\text{TiO}_2$  0～4% $\text{As}_2\text{O}_3$ + $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0～2%の割合でこれら各成分を含有し、かつ、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ および $\text{K}_2\text{O}$ を実質的に含有しない原ガラスを溶融し、成形し、必要に応じて徐冷した後、加熱によって結晶化させて得られることを特徴とする。

【0019】請求項1～6のいずれかに記載の負熱膨張性ガラスセラミックスは、大きな絶対値の負の熱膨張係数を有する。加えて、本発明の請求項1～6のいずれかに記載の負熱膨張性ガラスセラミックスは、結晶化領域を有してはいるものの材料全体としては特定の配向性を有さず、請求項9に記載されているように、ほとんど異方性を有さない材料であることを特徴とする。

【0020】したがって、請求項1～6あるいは9記載の負熱膨張性ガラスセラミックスは、請求項10に記載の発明のように、熱膨張係数が正である材料と組み合わせて温度補償部材として使用される。特に、請求項11に記載の発明のように、光ファイバーを固定するデバイスに好適に用いられる。請求項10、請求項11に記載の発明によれば、本発明の負熱膨張性ガラスセラミックスを熱膨張係数が正である材料と組み合わせて温度補償部材として使用することによって、デバイスなどの温度変化による悪影響を極力防ぐことができる。ここで、光ファイバーを固定するデバイスとしては、たとえば、光通信分野において使用される光ファイバー屈折率回折格子や光コネクタ等が挙げられる。

【0021】請求項7に記載の発明は、質量%で、 $\text{SiO}_2$  40～65% $\text{Al}_2\text{O}_3$  25～45% $\text{Li}_2\text{O}$  5～15% $\text{B}_2\text{O}_3$  0～3% $\text{BaO}$  0.5～4% $\text{MgO}$  0～2% $\text{CaO}$  0～3% $\text{ZnO}$  0～6% $\text{P}_2\text{O}_5$  0～4% $\text{ZrO}_2$  0～4% $\text{TiO}_2$  0～4% $\text{As}_2\text{O}_3$ + $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0～2%の割合でこれら各成分を含有し、かつ、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ および $\text{K}_2\text{O}$ を実質的に含有しない原ガラスを溶融し、急冷した後、粉末にしてから成形し、1200～1350℃の温度で焼成して結晶化させることを特徴とする負熱膨張性ガラスセラミックスの製造方法である。

【0022】請求項8に記載の発明は、質量%で、 $\text{SiO}_2$  40～65% $\text{Al}_2\text{O}_3$  25～45% $\text{Li}_2\text{O}$  5～15% $\text{B}_2\text{O}_3$  0～3% $\text{BaO}$  0.5～4% $\text{MgO}$  0～2% $\text{CaO}$  0～3% $\text{ZnO}$  0～6% $\text{P}_2\text{O}_5$  0～4% $\text{ZrO}_2$  0～4% $\text{TiO}_2$  0～4% $\text{As}_2\text{O}_3$ + $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0～2%の割合でこれら各成分を含有し、かつ、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ および $\text{K}_2\text{O}$ を実質的に含有しない原ガラスを溶融し、成形し、必要に応じて徐冷した後、620～800℃の温度で核形成し、次いで、700～950℃の温度で結晶化させることを特徴とする負熱膨張性ガラスセラミックスの製造方法である。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明の負熱膨張性ガラスセラミックスについて、詳細に説明する。なお、本発明において、ガラスセラミックスとは、ガラスを熱処理することによりガラス相中に結晶相を析出させて得られる材料であり、ガラス相および結晶相からなる材料のみならず、ガラス相すべてを結晶相に相転移させた材料、すなわち、材料中の結晶量が100質量%のものも含む。



【0024】本発明の負熱膨張性ガラスセラミックスの主結晶相は、 $\beta$ -ユークリプタイト固溶体( $\beta$ - $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  固溶体)、 $\beta$ -ユークリプタイト( $\beta$ - $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )、 $\beta$ -石英固溶体( $\beta$ - $\text{SiO}_2$  固溶体)および $\beta$ -石英( $\beta$ - $\text{SiO}_2$ )から選ばれる1種または2種以上である。ここで、固溶体とは、 $\beta$ -ユークリプタイト、あるいは $\beta$ -石英それぞれの結晶において、一部が置換されていたり、結晶間に原子が侵入しているものを言う。

【0025】これらの主結晶相は、本発明の負熱膨張性ガラスセラミックスの熱膨張係数に寄与する重要な要素である。原ガラスを所定の条件で熱処理することにより、正の熱膨張係数を有するガラス相中に、負の熱膨張係数を有する上記主結晶相を析出させ、または、ガラス相すべてを上記主結晶相を含む結晶相に相転移させて、ガラスセラミックス全体として熱膨張係数を所望の数値範囲内に制御できる。これらの主結晶相の種類および析出量は、特定組成範囲内における $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{SiO}_2$ の含有割合、および後述する焼成結晶化温度または結晶化温度によって決定される。本発明の目標とする熱膨張係数を得るためには、上記主結晶相の合計結晶量が、質量%で70～100%の範囲であることが好ましく、70%未満では、熱膨張係数が本発明の目標とする範囲より高くなってしまふことがある。

【0026】本発明の負熱膨張性ガラスセラミックスの酸化物組成は、その原ガラスの酸化物組成によって表されるが、原ガラスの組成範囲を上記のように限定した理由を以下に述べる。

【0027】 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ および $\text{Al}_2\text{O}_3$ 成分は、主結晶相である $\beta$ -ユークリプタイト固溶体、 $\beta$ -ユークリプタイト、 $\beta$ -石英固溶体および $\beta$ -石英の構成要素となる重要な成分である。 $\text{SiO}_2$ 成分は、負の熱膨張係数をもつ上記主結晶の主成分であるが、その量が40%未満の場合には所望の主結晶相が十分に析出し難くなり、65%を超えると、ガラスの熔融清澄が困難になる上に、所望主結晶相以外の結晶相が析出することから、 $\text{SiO}_2$ 成分量の好ましい範囲は40～65%である。

【0028】 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 成分は、25%未満では、ガラスの熔融が困難となるため原ガラスの均質性が低下し、また、所望の主結晶相が、必要量生成しにくくなる。一方、45%を超えると融点が高温度になりすぎ、ガラスの熔融清澄が困難になるため、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 成分の量の望ましい範囲は、25～45%である。

【0029】 $\text{Li}_2\text{O}$ 成分は、5%未満であると必要な量の所望の主結晶相が得られなくなる。また、15%を超えると、ガラス化しにくくなり、その上、熱処理後のガラスセラミックスの強度が低下するため、好ましい範囲は5～15%である。

【0030】 $\text{B}_2\text{O}_3$ 成分は、原ガラスの溶融性改善等の目的で任意に添加できるが、本発明の負熱膨張性ガラスセラミックスのガラス相部分となる成分であり、その量が3%を超えると、所望の主結晶相の生成に支障をきたし、熱膨張係数が目標とする値より大きくなる。

【0031】 $\text{BaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$ および $\text{CaO}$ の各成分は、 $\beta$ -ユークリプタイト固溶体( $\beta$ - $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  固溶体)および $\beta$ -石英固溶体( $\beta$ - $\text{SiO}_2$  固溶体)の構成要素となる重要な成分であるが、これら各成分の量が、それぞれ、4%、2%、6%および3%を超えると熱膨張係数が大きくなり、目標とする熱膨張係数が得難くなる。また、上記各成分のうち、 $\text{BaO}$ 成分は、原ガラスの溶解時に、るつぼの白金と原ガラス中の他の金属元素とが合金化するのを防ぐとともに、原ガラスの耐失透性を維持する効果がある。しかし、その量が0.5%未満であると、この効果が十分に得られず、原ガラスの耐失透性が悪化することから、0.5%以上含有することが好ましい。

【0032】 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrO}_2$ および $\text{TiO}_2$ の各成分は、いずれも結晶核形成剤として作用するが、これら各成分の量が、それぞれ4%を超えると、原ガラスの熔融清澄が困難となり、未溶融物が発生することがある。そのため、上記各成分のうち、 $\text{TiO}_2$ 成分は3.5%まで、 $\text{ZrO}_2$ 成分は2%までとするのが特に好ましい。

【0033】 $\text{As}_2\text{O}_3$ および $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 成分は、均質な製品を得るためガラス溶融の際の清澄剤として添加し得るが、これらの成分の量は、合計で2%までで十分である。なお、上記成分の他に本発明のガラスセラミックスの所望の特性を損なわない範囲で、着色成分等の他の成分を添加させることができる。

【0034】なお、 $\text{PbO}$ 成分は、環境対策にコストを要する成分であり、また、 $\text{Na}_2\text{O}$ および $\text{K}_2\text{O}$ 成分を含有していると、成膜や洗浄などの後工程において、これらのイオンが拡散して本発明の負熱



膨張性ガラスセラミックスの物性が変化してしまうので、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ および $\text{K}_2\text{O}$ 成分を実質的に含有しないことが好ましい。

【0035】以上の組成を有する本発明のガラスセラミックスは、以下の2つの方法により製造することが好ましい。まず、いずれの方法においても、上述した組成になるように酸化物、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩などのガラス原料を秤量、調合し、坩堝などに入れ、約1400～1500℃で約6時間～8時間、攪拌しながら溶融し、清澄な状態の原ガラスを得る。次に以下の2つの方法で、結晶化を行う。

【0036】まず、第1の方法では、前記で得られた溶融状態の原ガラスを、ロール急冷法や水中急冷法等により急冷する。次に、急冷後のガラスを、ボールミル、遊星ボールミル、ローラーミル等の公知の粉碎装置を用い、湿式法または乾式法などの公知の粉碎方法により粉末とする。ガラス粉末の粒径は最大で100 $\mu\text{m}$ 以下、平均粒径は10 $\mu\text{m}$ 以下が望ましく、平均粒径が5 $\mu\text{m}$ 以下であることが特に望ましい。最大粒径が100 $\mu\text{m}$ をこえると、後述する焼成結晶化に必要な温度が高くなり、また得られるガラスセラミックスの均質性、緻密性も悪くなる。

【0037】次いで、このようにして得られたガラス粉末をプレス成形等の公知の成形方法により所望形状に成形する。この成形時に、有機バインダーとしてポリビニルアルコール、ステアリン酸、ポリエチレングリコール等を添加することができる。特に大きなブロック状に成形する場合には有機バインダーを混合することが望ましく、たとえば粉末100質量%に対し、1～5%程度の濃度のポリビニルアルコール等の有機バインダー水溶液を5～15%加えることが好ましい。

【0038】上記成形後、焼成によって結晶化させる処理を行う。成形したものを、昇温後、1200～1350℃の温度で約2～10時間維持して焼成する。これにより、所望の主結晶相が析出する。焼成して結晶化させた後は、負の熱膨張係数を持つ結晶が析出しているために、急冷するとクラックが入る。そのため50℃/hr以下の速度で徐冷することが望ましい。なお、ここで焼成して結晶化させる場合には、後述する第2の方法とは異なり、核形成温度での保持は必要ない。

【0039】上記の第1の方法では、絶対値が非常に大きな負の熱膨張係数を容易に得ることができる。しかも、粉末から成形体を作製するため大型品の製造が可能である。

【0040】次に第2の方法について述べる。前述のように、原ガラスを溶融した後、金型等にキャストして成形し、成形したガラスの除歪等の必要に応じて徐冷する。次に、結晶化の処理を行う。まず、620～800℃の温度で保持し、核形成を促す。この核形成温度は620℃より低くても、あるいは800℃より高くても結晶核が生成しない。核形成後、700～950℃の温度で、結晶化させる。この結晶化温度が700℃より低いと十分な量の主結晶相が成長せず、950℃より高いと原ガラスが溶解するとともに、 $\beta$ -スポジュメンなどの熱膨張係数の大きい結晶が析出するため望ましくない。結晶化後は、前記第1の方法で述べたように、50℃/hr以下の速度で徐冷することが望ましい。

【0041】この第2の方法では、粉末を成形して焼成する第1の方法と比べて、原ガラスを粉碎し、粉末を成形する工程を必要としないため、製造に要するコストおよび時間を少なくすることができる上に、成形体に気孔を含まないため、より高強度のガラスセラミックスを得ることができる。

【0042】

【実施例】次に本発明の負熱膨張性ガラスセラミックスの実施例を説明する。なお、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

【0043】表1および表2には、本発明のガラスセラミックスの実施例No. 1～No. 7について、組成比、焼成結晶化温度と保持時間、あるいは核形成温度、結晶化温度と保持時間等を示したものである。実施例No. 1～No. 7のガラスセラミックスは、次のように製造した。まず、表1および表2の組成となるように酸化物、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩等のガラス原料を秤量、調合し、白金ルツボに入れ、これを通常の溶解装置を用いて1400～1550℃の温度で6～8時間溶融、攪拌した。

【0044】この後、実施例No. 1、No. 2およびNo. 3については、溶融した状態の原ガラスを水中に投下して急冷した。次いで、得られたガラス成形体をアルミナ質ボールミルによって、平均粒径5 $\mu\text{m}$ 程度になるように粉碎した。次に、有機バインダーを加えて、一軸プレスにより成形した。この後、得られた成形体を焼成炉に入れて、加熱、昇温し、表1に示した焼成結晶化温度で所定時間保持して焼成し、結晶化させた後、50℃/hr以下の速度で徐冷してガラスセラミックスを得た。

【0045】また、実施例No. 4、No. 5、No. 6およびNo. 7については、溶融した原ガラスを金型にキャストして成形した後、徐冷し、それぞれガラス成形体を得た。この後、ガラス成形体を粉碎せずに、そのまま焼成炉に入れて、加熱、昇温し、表2に示した核形成温度で所定時間保持して、結

晶核を形成した。続いて、加熱、昇温して、同じく表2で示した結晶化温度で所定時間保持して結晶化させた後、50℃/hr以下の速度で徐冷してガラスセラミックスを得た。

【0046】以上のようにして得られた各実施例のガラスセラミックスから、直径5mm、長さ20mmの試料を切り取り、(株)リガク製TAS200熱機械分析装置により、温度範囲-40℃～+160℃における熱膨張係数を測定した。また、これらのガラスセラミックスの主結晶相の合計結晶量を、粉末X線回折法によるピーク面積から算出した。この結果を、表1、および表2に示した。

【0047】また、従来のガラスセラミックスについて、比較例No. 1～No. 3として、表1および表2同様に、表3に示した。比較例No. 1およびNo. 2のガラスセラミックスは、実施例No. 4～No. 7と同様の方法で製造し、比較例No. 3のガラスセラミックスは、実施例No. 1～No. 3と同様の方法で製造した。また、各比較例のガラスセラミックスの熱膨張係数、主結晶相の合計結晶量を、上記同様に測定し、その結果を表3に示した。

【0048】

【表1】

No.		実施例		
		1	2	3
ガラス組成 (質量%)	SiO <sub>2</sub>	47.0	46.0	48.0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.0	40.0	38.0
	Li <sub>2</sub> O	12.0	12.0	11.0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			1.0
	BaO	1.0	1.0	0.5
	MgO			0.5
	ZnO		1.0	1.0
主結晶相の合計結晶量(質量%)		95	85	70
焼成結晶化温度(℃)		1250	1300	1250
保持時間(hr)		7	4	4
熱膨張係数(×10 <sup>-7</sup> /℃) (-40℃～+160℃)		-93	-73	-36

【0049】

【表2】

No.		実施例			
		4	5	6	7
ガラス組成 (質量%)	SiO <sub>2</sub>	46.5	57.0	59.5	47.4
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39.5	25.0	25.0	34.6
	Li <sub>2</sub> O	11.5	5.5	5.0	11.0
	BaO	0.5	1.0	0.5	2.0
	CaO	0.5			2.0
	ZnO		6.0	4.5	
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			0.5	
	TiO <sub>2</sub>	1.0	2.5	2.5	2.0
	ZrO <sub>2</sub>	0.5	2.0	2.0	0.5
	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1.0		
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0.5	0.5
主結晶相の合計結晶量(質量%)		90	80	80	85
核形成温度 (°C)		640	700	720	640
保持時間 (hr)		5	5	5	5
結晶化温度 (°C)		720	780	800	720
保持時間 (hr)		5	5	5	5
熱膨張係数 (×10 <sup>-7</sup> /°C) (-40°C~+160°C)		-96	-28	-26	-80

【0050】

【表3】

No.		比較例		
		1	2	3
ガラス組成 (質量%)	SiO <sub>2</sub>	57.5	56.5	46.0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.0	26.3	38.0
	Li <sub>2</sub> O	7.0	5.0	11.0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			4.0
	BaO	3.0		0.5
	MgO	1.0	1.0	
	ZnO	2.0	1.5	0.5
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		4.9	
	TiO <sub>2</sub>	2.5	2.3	
	ZrO <sub>2</sub>	2.0	2.0	
	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	0.5	
主結晶相の合計結晶量(質量%)		65	65	40
核形成温度(℃)		700	700	
保持時間(hr)		5	5	
結晶化温度(℃)		780	780	
保持時間(hr)		5	5	
焼成結晶化温度(℃)				1200
保持時間(hr)				4
熱膨張係数( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ) (-40℃~+160℃)		-6	-1	-5

【0051】表1および表2から分かるように、本発明にかかる実施例のガラスセラミックスは熱膨張係数が $-26 \sim -96 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ と、非常に絶対値が大きい負の値を示している。X線回折の結果、これらのガラスセラミックスの主結晶相は、実施例No. 1およびNo. 7では $\beta$ -ユークリプタイト( $\beta$ -Li<sub>2</sub>O $\cdot$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> $\cdot$ 2SiO<sub>2</sub>)、実施例No. 2、No. 3およびNo. 4では $\beta$ -ユークリプタイト固溶体( $\beta$ -Li<sub>2</sub>O $\cdot$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> $\cdot$ 2SiO<sub>2</sub>固溶体)、実施例No. 5およびNo. 6は $\beta$ -石英固溶体( $\beta$ -SiO<sub>2</sub>固溶体)であった。

【0052】これに対し、X線回折の結果、比較例No. 1、No. 2およびNo. 3では、 $\beta$ -石英固溶体が析出し、表3に示すように負の熱膨張係数を有するものの、絶対値が大きい負の係数を得ることができなかった。

【0053】実施例No. 4で得られたガラスセラミックスを切断、研磨して、温度補償部材として、長さ30mm×幅15mm×厚さ2mmの平面プレート1および同じ寸法のカバープレート2を作製した。平面プレート1の上面に光ファイバーをセットする為の溝をダイヤモンド刃によって切った。次に長さ10mmの屈折率回折格子3を有する石英系の光ファイバー4を上記溝の中に埋め込み、その際、屈折率回折格子3の部分が平面プレート1の中心部に位置するようにセットした。次に、光ファイバー4および屈折率回折格子3の上にカバープレート2を被せた状態で、接着剤を用いて平面プレート1とカバープレート2とを貼り合わせて結合させて、図1に示す組立体5を作製した。この結合は、エポキシなどの熱硬化樹脂等、従来公知の接着剤を使用することができ、本実施例では熱硬化性エポキシ接着剤を用いた。また、比較例No. 1のガラスセラミックスを用いて図1と同様の組立体を作製した(図示せず)。

【0054】図1の組立体5と比較例No. 1の組立体それぞれの屈折率回折格子から得られる反射波長を $-40^{\circ}\text{C} \sim +100^{\circ}\text{C}$ 間で温度を変えながら測定し、比較した。その結果、本発明にかかるガラスセラミックスを使用した組立体5は、比較例No. 1のガラスセラミックスを使用した組立体と比べて、屈折率回折格子から発せられる反射波長の温度依存性が大幅に減少し、前記温度範囲間で安定した反射波長が得られた。

【0055】実施例No. 2のガラスセラミックスの表面を鏡面研磨し、さらに、フッ化水素酸でエッチングした後に撮影したSEM写真(走査型電子顕微鏡写真)を図2に示す。図2に見られるように、このガラスセラミックスに析出している結晶粒子は、配向性を持たずに三次元的に分散している。したがって、実施例2のガラスセラミックスは内部にほとんど異方性がない、と考えられる。

【0056】

【発明の効果】以上述べたとおり、本発明の負熱膨張性ガラスセラミックスは、 $-40^{\circ}\text{C}\sim+160^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において、熱膨張係数が $-25\sim-100\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であり、非常に絶対値が大きい負の熱膨張係数を有する。よって、光通信分野等の光ファイバー屈折率回折格子や光ファイバーのコネクタ等の光ファイバ関連のデバイスにおいて、熱膨張係数が正である材料と組み合わせることにより、温度変化による影響を極力防ぐことができ、温度補償部材として機能することができる。また、材料として異方性を有さないことから、異方性を原因とする成形時の不具合や、物性のばらつきといった問題も生じることはなく、従来の液晶ポリマーなどと比較して、光ファイバ関連のデバイスに好適に用いることができる。

【0057】さらに、負熱膨張性を利用して、エネルギー関連分野、情報通信分野、エレクトロニクス分野など、幅広い用途に、バルク状の材料として使用できる。また、本発明の負熱膨張性ガラスセラミックスは、ボールミル、振動ミル、ローラーミル、ジェットミル等、公知の粉碎装置により粒径 $100\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下に粉碎し、上記各分野に使用される有機物質および無機物質に混合することにより、これらの物質の熱膨張係数を低下させ、寸法安定性に優れる、熱膨張低下用充填材(フィラー)として使用することができる。これら有機物質、無機物質は特に限定されるものではなく、たとえばフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂等や低融点ガラスなどが挙げられ、用途も一般工業用、建築用など、広範な用途向けのものが可能である。

【0058】また、本発明の負熱膨張性ガラスセラミックスは、従来に比べて、比較的低温で原ガラスを溶融して製造することができるので、低コストで生産できる。しかも、組成比を容易に制御できる成分からなる上に、組成中に不安定な成分を含まないことから、組成・物性の点で安定的に生産できる。